

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25575

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl.⁵
 C 0 9 D 11/00
 B 4 1 J 2/01
 2/05

識別記号 P S Z
 庁内整理番号 7415-4 J
 8306-2C
 9012-2C

F I

1 0 1 Y
1 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数24(全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-93189
 (22)出願日 平成5年(1993)4月20日
 (31)優先権主張番号 特願平4-120712
 (32)優先日 平4(1992)5月13日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (72)発明者 下村 まさ子
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
 (72)発明者 野口 弘道
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
 (74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 インク、これを用いたインクジェット記録方法、及び機器

(57)【要約】

【目的】 良好な保湿性、吐出安定性、染料に対する高い溶解性、及びpH維持能力を持ち、長期保存安定性に優れ、更に、ブロンズ現象やフェザリング等が生じず、又、黒色インクを用いた場合に理想的な黒い色調となり、画像濃度が高く鮮明な優れた画像が得られるインク、このインクを用いた画像形成方法、インクジェット記録方法、及び、かかるインクを用いる機器を提供すること。

【構成】 記録剤、及び、これを溶解、又は、分散する液媒体を含むインクにおいて、下記一般式で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインク、これを用いたインクジェット記録方法、及び機器。

$R_1 R_2 NCONHCH_2 CH_2 OH$
 式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくは $C_nH_{2n}OH$
 ($n = 2, 3$) を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。

Best Available Copy

(2)

【特許請求の範囲】

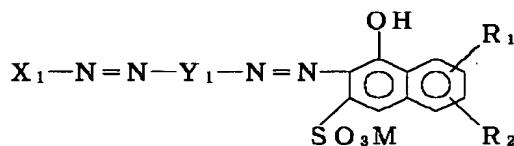
【請求項1】 記録剤、及び、これを溶解、又は、分散する液媒体を含むインクにおいて、下記一般式で示される化合物を含有し、かつ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインク。

$R_1 R_2 NCONHCH_2 CH_2 CH_2 OH$
〔式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくは $C_n H_{2n}OH$ ($n=2, 3$) を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。〕

【請求項2】 前記インクが、2-オキソーオキサゾリドンを含有している請求項1記載のインク。

【請求項3】 前記2-オキソーオキサゾリドンが前記一般式で示される化合物に対して0.5~30重量%含有している請求項1記載のインク。

【請求項4】 前記一般式で示される化合物が1、3、*



2

* ピス(βヒドロキシエチル)尿素である請求項1記載のインク。

【請求項5】 前記記録剤が顔料を含有する請求項1記載のインク。

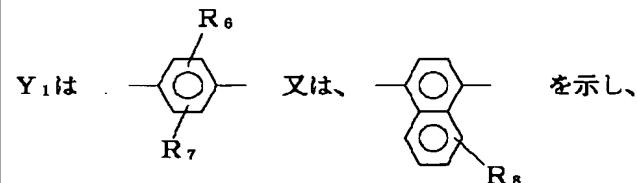
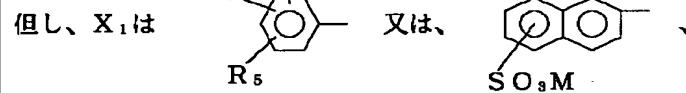
【請求項6】 前記記録剤が染料を含有する請求項1記載のインク。

【請求項7】 前記記録剤がフタロシアニン系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、テトラアゾ系から選ばれる少なくとも1種の染料を含有する請求項1記載のインク。

【請求項8】 前記記録剤が以下の一般式I、又は、一般式IIで示される染料を含有する請求項1記載のインク。

【外1】

… 一般式I



R_1 、 R_2 は $-H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})_2$ 、 $-SO_3\text{M}$ の何れか、

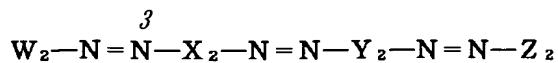
R_3 、 R_4 、 R_5 は $-H$ 、 $-SO_3\text{H}$ 、 $-SO_3\text{M}$ 、 $-COOH$ 、 $-COOM$ 、

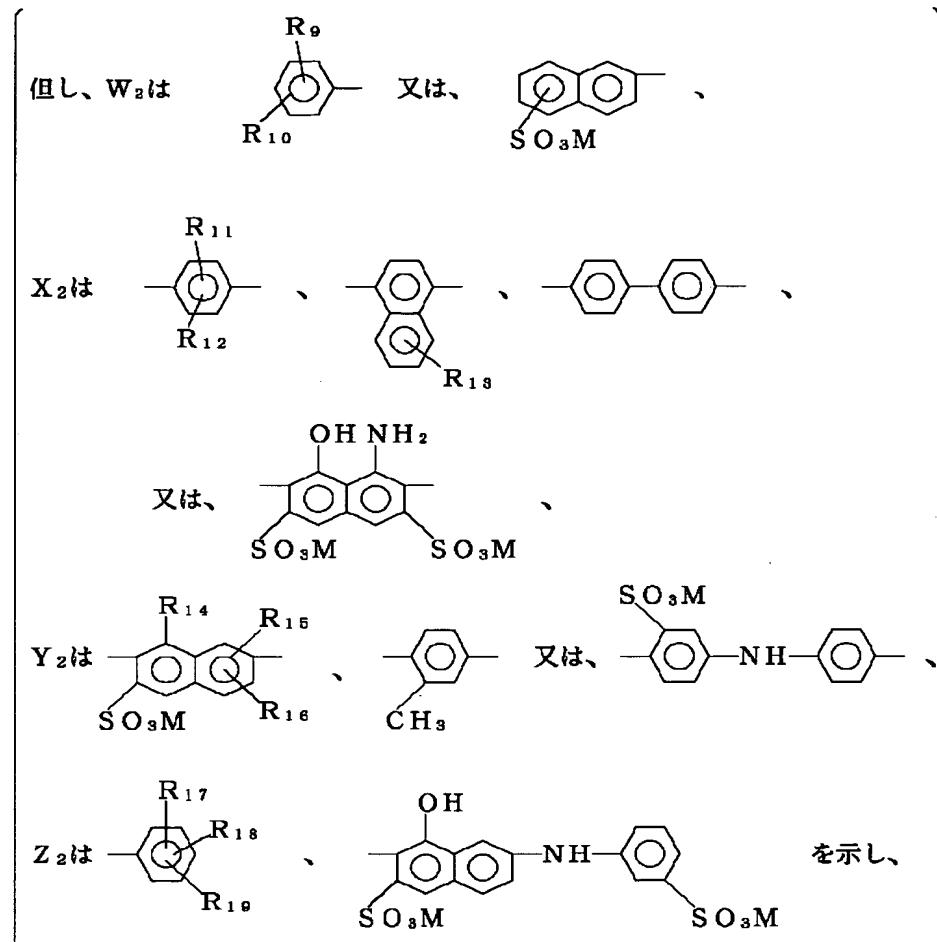
$-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})_2$ 、の何れか、

R_6 、 R_7 は $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_4$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOCH_3$ の何れか、
及び R_8 は $-H$ 、 $-SO_3\text{H}$ 、 $-SO_3\text{M}$ の何れかを示す。Mはアルカリ金属、
アンモニウム、又はアミン類を表わす。

【外2】

(3)



$$\cdots$$
 一般式 I I


【外3】

R_9 、 R_{10} は、-H、-CH₃、-NH₂、-CH₃、-SO₃M、-NHCOCH₃、-NHCONH₂の何れか
 R_{11} 、 R_{12} は、-H又は-OCH₃、
 R_{13} は、-H、又は-SO₃M、
 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は-H、-OH、-SO₃M、-NH₂の何れか、
 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} は、-H、-OH、-NH₂、-SO₃H、-SO₃M、-OCH₃、-NHCONH₂の何れかを示す。
Mはアルカリ金属、アンモニウム、又はアミン類を表わす。

【請求項9】 前記液媒体が水と有機溶剤を含有する請求項1記載のインク。

【請求項10】 前記液媒体がメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールから選ばれる少なくとも1種の有機溶剤を含有する請求項1記載のインク。

【請求項11】 被記録材にインクを付着させて画像を形成する画像形成方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、下記

般式で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とする画像形成方法。

$$R_1 R_2 NCONHC_2 CH_2 OH$$

(式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくは $C_n H_{2n} OH$ ($n=2, 3$) を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。)

【請求項12】 前記被記録材が被記録面に纖維が露呈してなる被記録材である請求項11記載の画像形成方

(4)

5

法。

【請求項13】 インクをインク滴として吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、下記一般式で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインクジェット記録方法。



[式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくは $C_n H_{2n}O$ ($n=2, 3$) を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。]

【請求項14】 前記記録方法が、前記インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる方法である請求項13記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】 前記インクが、2-オキソ-オキサソリドンを含有している請求項13記載のインクジェット記録方法。

【請求項 16】 前記 2-オキソ-オキサゾリドンが前記一般式で示される化合物に対して 0.5~3.0 重量% 含有している請求項 13 記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】 インクを収容したインク収容部、前記インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記インクが請求項1～10に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録ユニット。

【請求項18】 前記ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項17記載の記録ユニット。

【請求項19】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが請求項1～10に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 20】 インクを収容したインク収容部と、前記インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項 1～10 に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 21】 前記ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項 20 記載のインクジェット記録装置。

【請求項 22】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、前記インクをインク滴として吐出させるための記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項 1～10 記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項23】 前記インクカートリッジに収容したインクを前記記録ヘッドに対して供給するインク供給部を有する請求項22記載のインクジェット記録装置、

【請求項24】 前記記録ヘッドがインクに熱エネルギー

6

ーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項22～23記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット方式により記録を行うためのインク、これを用いたインクジェット記録方法、及び機器に関する。

〔0002〕

【従来の技術】従来より、インクジェット記録用のインクとしては、各種の染料又は顔料を、水又は水と有機溶剤からなる液媒体に溶解又は分散させたものが知られ、且つ使用されている。

【0003】これら従来のインクに、保湿剤として、尿素、尿素誘導体及びチオ尿素、チオ尿素誘導体を添加することが一般に行われている（特開昭57-74372号公報、特開昭56-4488号公報、特開平03-234775号公報、特開平04-85375号公報、特開平04-332777号公報）。又、尿素、尿素誘導体及びチオ尿素、チオ尿素誘導体は染料の水や各種溶媒

への溶解性を高める為、染料の溶解助剤として使用されたり（特開平02-173168号公報）、インクジェットの記録の際、吐出量を増加させ、吐出性を向上させる（特開平1-203483号公報、特開昭62-1765号公報、特開昭62-74973号公報、特公昭57-31759号公報、特公平01-6236号公報、特開昭56-88473号公報、特公昭60-42834号公報）、pH維持剤として働き、保存安定性を良好にする（特開平1-203483号公報、特開昭62-1765号公報、特開昭62-74973号公報、特公昭57-31759号公報、特開昭56-88473号公報、特公平01-6236号公報）、等の効果も有している。

【0004】しかし、染料のなかには、尿素の分解によって発生するアンモニウムイオンにより凝集を生じるものが多く、尿素を添加したインクを長期間保存しておくと、染料の凝集による沈殿物が発生し、インクジェット記録装置のインク吐出口や、インク供給管で目詰まりが生じてしまうという問題があった。又、顔料を含むインクの場合、この尿素の分解によって発生するアンモニウムイオンと顔料の分散剤が化学反応を起こし、顔料の凝集が生じ、インクジェット記録装置のインク吐出口や、インク供給管で目詰まりが起きてしまった。さらには、色材の種類にかかわらず分解発生したアンモニアにより金属部が腐食したり、アンモニアの臭気がユーザーに不快感を与えた。又最近では、主に難水溶性の染料において、pH4 (JIS-P8133に基づいた測定におけるpH) 程度の強酸性紙に印字を行うと、印字物の光沢が増し、光の反射のため黒が黄金に見える現象（ブローナー現象）が尿素の添加により促進されることが判明した。

(5)

7

【0005】このような問題点から、尿素の添加にかかるインク処方の検討がされており、溶剤（高沸点の極性溶剤）の添加量の大幅な増加により保湿性を高める、pH維持剤としてのアルコールアミンを添加する、染料溶解助剤として、パラトルエンスルホン酸アミドエチレンオキサイド付加物を添加する、顔料を含むインクを用いる際、顔料に対する分散剤の比率を高めて凝集を防止する、等の検討がされている。

【0006】しかしながら多量の極性溶媒の使用、アルコールアミンや、パラトルエンスルホン酸アミドエチレンオキサイド付加物等の添加、及びインクに対する分散剤の比率のアップには次のような問題があった。

【0007】多量の極性溶媒の添加を行うと、インクと被記録材の接触角が小さくなり、フェザリングの発生やODが低下し印字品位が著しく悪化する他、インクの粘度が上昇するため吐出性が悪化した。

【0008】パラトルエンスルホン酸アミドエチレンオキサイドを添加した場合、プロンズ現象には効果があったが、多量の極性溶媒の添加同様に、インクと被記録材の接触角が小さくなるためフェザリングの発生や、ODが低下し印字品位が著しく悪化した。又インク中に泡が発生し、記録性も悪化した。

【0009】トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンなどに代表されるアルコールアミンを添加した場合、インク保存時における染料や顔料の凝集やプロンズ現象は解消された。しかしながらこれらは強塩基のため、5%程度の添加においてもインクのpHが1.1~1.2と高くなり、種々のインク接液部材からの部材の溶出によりインクの物性が変化し、不吐出やインクの漏れが生じた。又、インクの着滴精度の低下による印字品位の悪化も生じた。又黒色染料のなかには、色調が非常に悪くなるものが多く、このような場合多色印字における画質の低下につながった。又、アミン類は独特の臭気をもつためユーザーに不快感を与えるという欠点もあった。

【0010】顔料を含むインクを用いる際、顔料に対する分散剤の比率を高めると、インクの粘度が高くなるためストークスの沈降速度の方程式に従い沈降速度が遅くなり凝集も遅くなるので、顔料の凝集による沈殿物の問題は改善された。しかし、インクの粘度が上昇するので、インクの吐出性が悪化した。特に、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うタイプのインクジェット記録方式の場合、インク中の有機物濃度が増すと、熱により分解した有機物が発熱部に付着し、液滴の発泡を妨げるという問題もあった。

【0011】一方、インクジェット記録用インクではないが、特公昭61-55552号公報には、保湿剤、及び、溶解助剤として特定の尿素化合物を含む筆記具用記録インクが記載されている。しかし、一般の万年筆、フェルトペンの様な筆記具用インクに比べると、インクジ

8

エット記録用インクは微細な吐出オリフィスから均一なインク滴を長期、又は短期にわたり安定に吐出しなくてはならない等、多くの特性で一層厳密な条件が要求され、前記特定の尿素化合物を添加したインクは高pHとなるため、それをインクジェット記録に適用すると、不吐出等良好な吐出が得られなかつた。特に、熱エネルギーを用いたインクジェット記録方法ではこの現象が頭著で、吐出速度の低下によるヨレや吐出量の減少による印字濃度の低下など印字に大きな影響を及ぼした。

10 【0012】

【発明が解決しようとしている課題】従って、本発明の目的は、従来のインクジェット記録で用いられている尿素、又はチオ尿素、及びそれらの誘導体添加インクと同様の良好な保湿性、吐出安定性、染料に対する高い溶解性、及びpH維持能力を保持したまま、且つ染料や顔料の凝集による沈殿物の発生のない長期保存安定性に優れたインク、このインクを用いたインクジェット記録方法、かかるインクを用いる機器を提供することである。

20 【0013】本発明の別な目的は、プロンズ現象やフェザリング等が生じず、又、黒色インクを用いた場合に理想的な黒い色調となり、画像濃度が高く鮮明な優れた画像が得られるインク、このインクを用いたインクジェット記録方法、かかるインクを用いる機器を提供することである。

20 【0014】

【問題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、記録剤、及び、これを溶解、又は、分散する液媒体を含むインクにおいて、下記一般式で示される化合物を含有し、かつ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインクである。

30 【0015】

$R_1 R_2 NCONHCH_2 CH_2 CH_2 OH$
〔式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくは $C_n H_{2n}OH$ ($n=2, 3$) を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。〕

40 【0016】又、本発明は、被記録材にインクを付着させて画像を形成する画像形成方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、上記一般式で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とする画像形成方法である。

【0017】更に、本発明は、インクをインク滴として吐出させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、上記一般式で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインクジェット記録方法及びかかる方法に用いる機器である。

50 【0018】

(6)

9

【作用】本発明者はインクジェット記録用インクにおいて、前述のごとき種々の要求性能を同時に満足させるインクの開発を行った結果、上記一般式で示される尿素誘導体を含有し、且つpHを7以上10未満に制御することにより、ブロンズ現象やフェザリング等が生じず、更に、良好な保湿性や吐出安定性が得られるという格段優れた効果が得られることを知見し、本発明とした。

【0019】特に、その効果は顔料において顕著であった。

【0020】更に、本発明者は上記一般式で示される尿素誘導体に加えて、2-オキソーオキサゾリドンを併有させることにより、尿素誘導体の溶解性が向上し、長期保存性や吐出性が更に向上することを知見し、本発明とした。特にこの効果は、R₁、R₂の何れかがHの時に顕著であった。

【0021】(好ましい実施態様) 本発明を主に特徴づける尿素誘導体は、下記一般式で示される。

【0022】

R₁ R₂ NCONHCH₂ CH₂ CH₂ OH
(式中R₁、R₂は、水素、もしくはC_nH_{2n}O_H(n=2,3)を示し、R₁、R₂は、同時に水素ではない)
具体的には

R₁=H、R₂=CH₂ CH₂ OH
R₁=CH₂ CH₂ OH、R₂=CH₂ CH₂ OH
R₁=H、R₂=CH₂ CH₂ CH₂ OH
R₁=CH₂ CH₂ CH₂ OH、R₂=CH₂ CH₂ CH₂ OH

等が挙げられる。このなかでも特に、1、3、ビス(βヒドロキシエチル)尿素が好ましい。

【0023】上記のような本発明の一般式で示される尿素誘導体は、尿素に類似した構造であり、かつ一分子内に、水との親和性の強いヒドロキシ基(-OH)を2又は3個保有しているため、その保湿性は、保湿性に優れる尿素よりも更に大きく、又、加水分解によりアルカノールアミンを発生するが、その分解性は尿素に比べ小さい。発生したアルカノールアミンは、水、その他の溶剤との相溶性が良好であり、かつ直接染料に対しては溶解助剤としての働きもあり、更に、沸点が高く蒸発しづらいことから、染料や顔料の凝集や、乾燥による不吐出はきわめて起こりにくくなり、保湿性等に優れているものと思われる。

【0024】更に、ブロンズ現象も、水分を放出しにくいため抑制される。

【0025】本発明のインクへのこの一般式で示される尿素誘導体の含有量は、色材の量が種類、又は記録方法によっても変わるが、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。0.1重

10

量%未満であるとノズル先端での固化防止等の効果がなくなり、又、10重量%を越えると、吐出性が悪化してしまう。

【0026】次に本発明の一般式で示される尿素誘導体の合成法を説明する。本発明の尿素誘導体は、その構造から尿素にエチレンオキサイドを付加して合成するようと考えられるが、実際のところこのような方法では合成できない。というのもエチレンオキサイドは一般に気体であり、一方尿素は固体であるため、尿素を溶融又は溶液にして行わなければならない。ところが、尿素は熱分解するため溶融は適さない。又尿素はプロトンを供与する水、グリセリン、エチレングリコールなどの尿素を溶解させる極性溶媒中では、付加反応を行うために加熱すると、エチレンオキサイドとの付加反応の前に極性溶媒と反応してしまう。又N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒は、尿素を溶解しない。よって尿素へのエチレンオキサイドの付加反応による合成法は一般的ではない。本発明では、特公昭49-33933に従い、2-オキソーオキサゾリドンとモノエタノールアミン(モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等)を混合し、120~130度の油浴中で20分程度加熱させ、冷却固化後アセトンで結晶化させて、1、3-ビス-(βヒドロキシエチル)尿素、(1-γヒドロキシプロピル-3-(βヒドロキシエチル)尿素、1,1-ビス(βヒドロキシエチル)-3-(βヒドロキシエチル)尿素、1,1-ビス-(γヒドロキシプロピル)-3-(βヒドロキシエチル)尿素、等)を得ている。

【0027】本発明のインクはpHを7以上10未満に制御しなくてはならない。pHを7未満とすると目詰まりしたり、急激に吐出性が低下したり、pHを10以上とするとやはり吐出性が低下したり、インクと接液している材料が腐食したり、好ましくない。pHは、色材や液媒体の種類や含有量、本発明の尿素誘導体の含有量、及び、pH緩衝剤の添加等、公知の方法で調整できる。本発明のインクは、色材、及びこれを溶解、又は分散する液媒体を含有する。

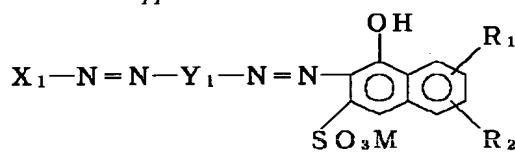
【0028】本発明における色材は、特に制限はないが、染料としては、筆記具やインクジェット記録装置に用いられているフタロシアニン系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、テトラアゾ系の染料が好ましい。特にブラックのアゾ染料としては、以下に示す一般式I又は一般式IIの構造をもつ染料が好ましい。

【0029】

【外4】

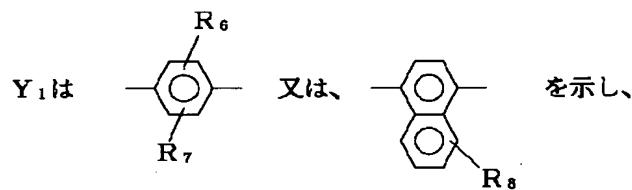
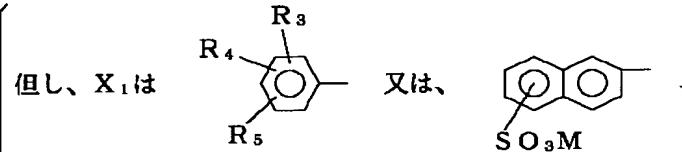
(7)

II



I2

… 一般式 I



R_1 、 R_2 は $-H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{[Chemical Structure]}$ 、 $-SO_3M$ の何れか、

R_3 、 R_4 、 R_5 は $-H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ 、 $-COOH$ 、 $-COOM$ 、

$-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{[Chemical Structure]}$ 、の何れか、

R_6 、 R_7 は $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_4$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOCH_3$ の何れか、

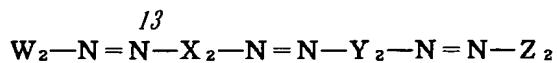
及び R_8 は $-H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ の何れかを示す。Mはアルカリ金属、

アンモニウム、又はアミン類を表わす。

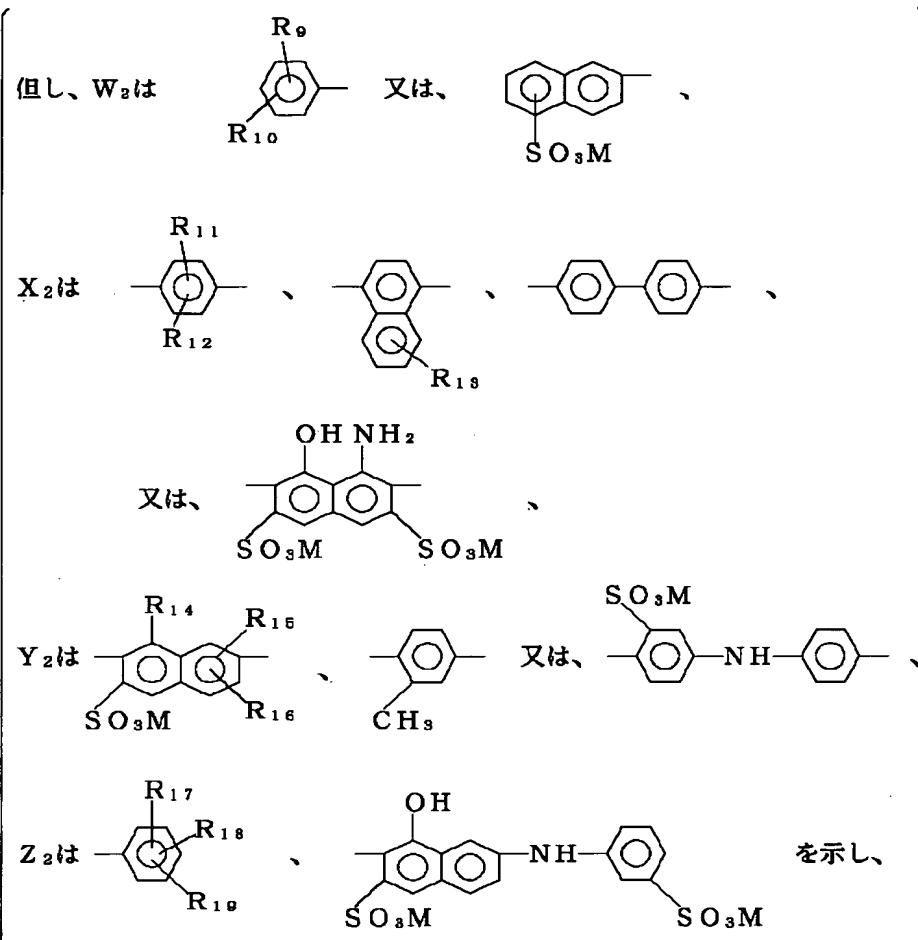
【0030】

【外5】

(8)



14
… 一般式 II



【0031】

* * 【外6】

R₉、R₁₀は、-H、-CH₃、-NH₂、-CH₂M、-SO₃M、-NHCOCH₃、-NHCONH₂の何れか

R₁₁、R₁₂は、-H又は-OCH₃、

R₁₃は、-H、又は-SO₃M、

R₁₄、R₁₅、R₁₆は-H、-OH、-SO₃M、-NH₂の何れか、

R₁₇、R₁₈、R₁₉は、-H、-OH、-NH₂、-SO₃H、-SO₃M、-OCH₃、-NHCONH₂の何れかを示す。

Mはアルカリ金属、アンモニウム、又はアミン類を表わす。

【0032】具体的には、以下に示した構造をもつ染料が好ましい。

【0033】これら染料のインク中の含有量は、記録方法により異なるが、一般的にはインク全重量の10重量

%以下、より好ましくは6重量%以下の範囲で用いることが望ましい。

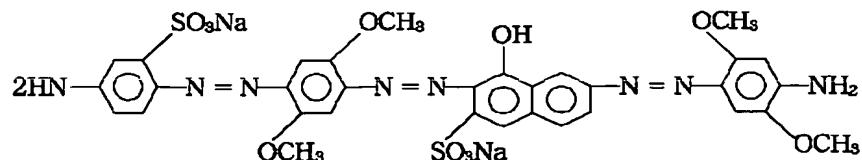
【0034】

【外7】

(9)

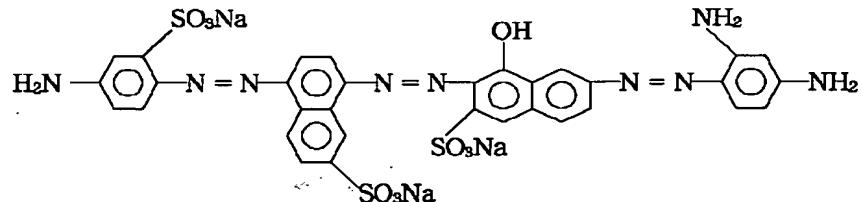
15

No. 1

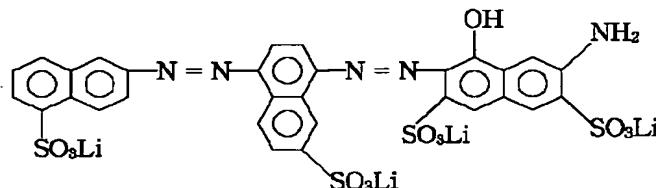


16

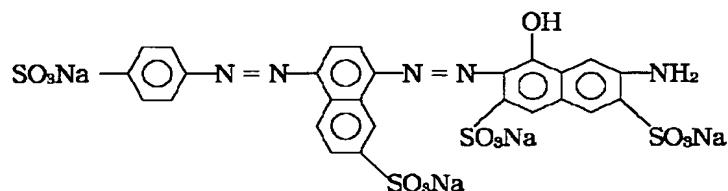
No. 2



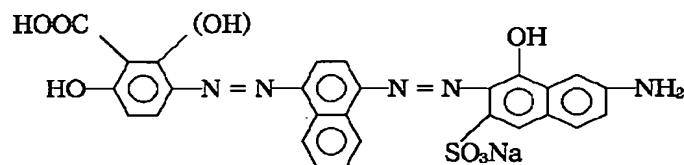
No. 3



No. 4



No. 5



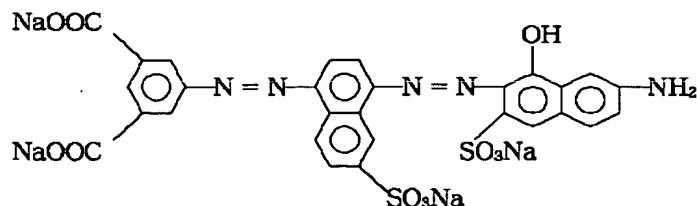
【0035】

【外8】

(10)

17

No.6

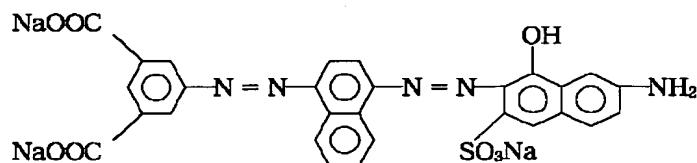


18

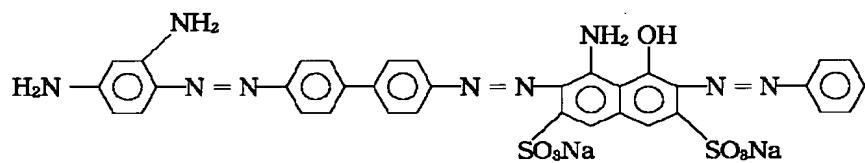
(10)

18

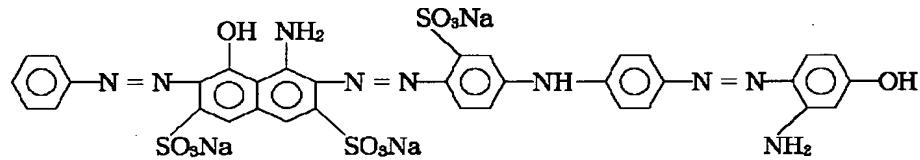
No.7



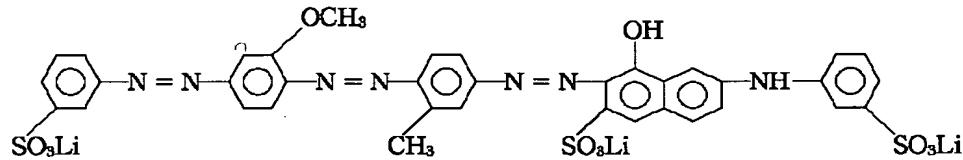
No.8



No.9



No.10



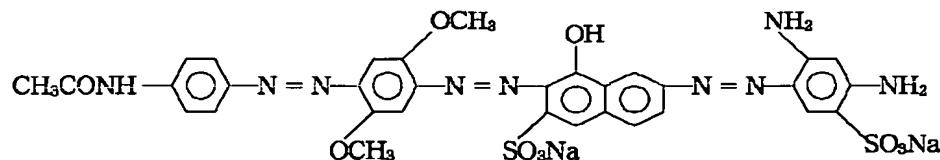
【0036】

【外9】

(11)

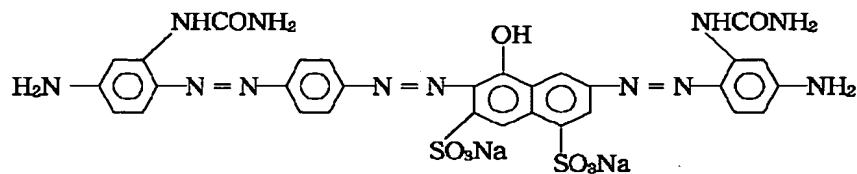
19

No. 11

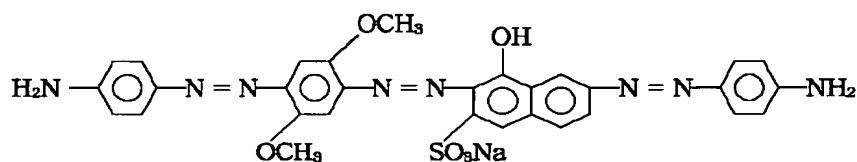


20

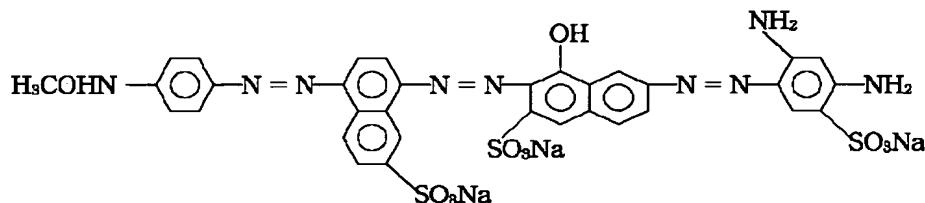
No. 12



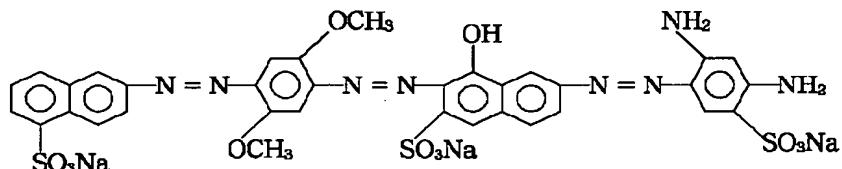
No. 13



No. 14



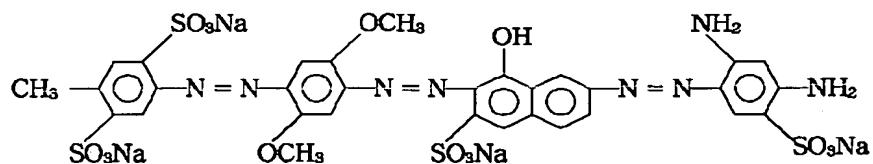
No. 15



(12)

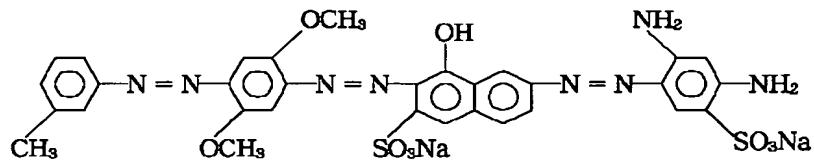
21

No. 16

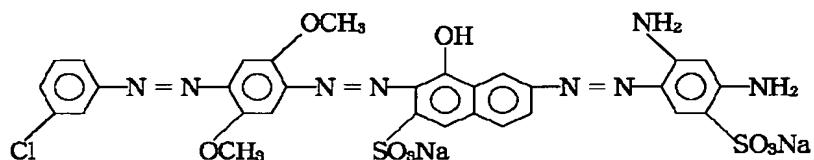


22

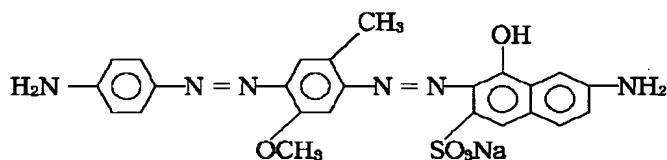
No. 17



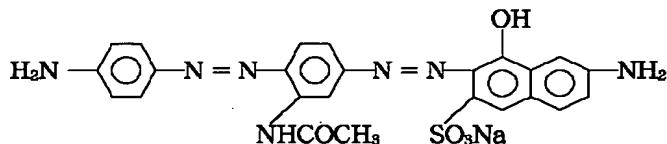
No. 18



No. 19



No. 20



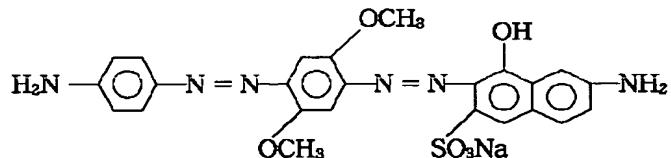
【0038】

40 【外11】

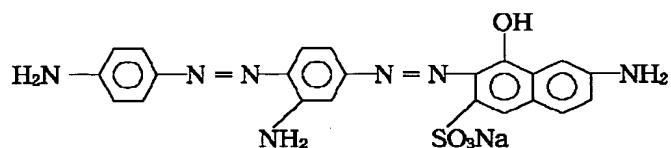
(13)

23

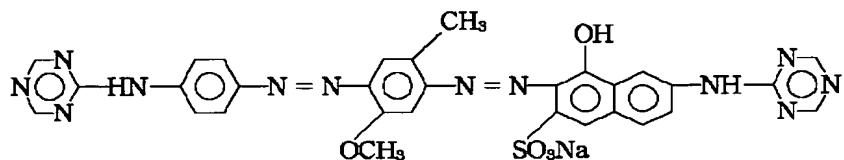
No.21



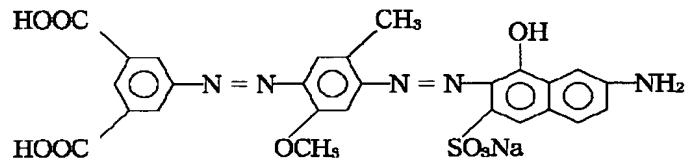
No.22



No.23



No.24



【0039】又、顔料としては、ブラック顔料としては、No.2300、No.900、MCF88、No.3、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、#2200B（以上三菱化成製）、RAVEN1255（コロンビア製）、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（キャボット製）、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（デグッサ製）等のカーボンブラック、更には本目的のために新たに製造されたものでも使用可能である。これら顔料のインク中の含有量は、記録方法により異なるが、一般的にはインク全重量の3～12重量%、より好ましくは3～7重量%の範囲で用いることが望ましい。

【0040】色材として顔料を用いた際の分散剤としては、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アル

キルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、あるいはこれらの塩等が挙げられる。なお、これら分散剤のインク中の含有量はインク全重量の0.3～2重量%の範囲で用いられることが望ましい。

【0041】又本発明のインクは液媒体として水のほかに以下に挙げるような保湿剤、溶解助剤、分散安定剤を含有することが好ましい。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、1、2、6ヘキサントリオール、プロピレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルオキシド、スルホランなどの非プロトン供与性極性溶媒、エチレングリコールモノメチル（エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（エチル）エーテル、トリ

(14)

25

エチレングリコールモノメチル（エチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、グリセリン、ホルムアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ソルビトール、ソルビット等が挙げられる。これらのインク中の含有量はインク全重量の5～60%の範囲で用いられることが好ましい。

【0042】又、インクジェット記録に本発明のインクを使用する際に、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルキルアルコールを含有させると吐出性が一層向上し、更に効果的となる。これらのアルキルアルコールは、インク全重量の3～10重量%含有させることが好ましい。

【0043】更に、本発明のインクは上記含有物に加えて、2-オキソ-オキサゾリドンを併有させることが好ましい。

【0044】本発明における2-オキソ-オキサゾリドンの含有量は本発明の一般式で示される尿素誘導体に対して重量比で0.5～30%含有させることが好ましい。

【0045】0.5%未満だと2-オキソ-オキサゾリドンの効果は表われず、30%を超えると吐出性等がかえって悪化してしまう。

【0046】本発明のインクは必要に応じてpH緩衝剤を含有することができる。必要するpH緩衝剤は公知のものでよく、酢酸／酢酸塩、クエン酸／クエン酸塩、コハク酸／コハク酸塩、ホウ酸／ホウ酸塩、リン酸／リン酸塩などが挙げられる。

【0047】更に、必要に応じて界面活性剤、防錆剤、防腐剤、防かび剤、酸化防止剤、水溶性ポリマー等の種々の添加物を含有することも可能である。

【0048】本発明の記録方法は、上記インクを用いることを特徴とする記録方法であり、とりわけインクジェット記録方法に好適に用いられるが、一般の筆記具としても使用できることは云うまでもない。インクジェット記録方法のなかでも特に、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適である。

【0049】本発明のインクは被記録材として、一般的の普通紙、即ち、被記録面に纖維が露呈してなる被記録材においても理想的な色調を持つ良好な記録が得られる。

【0050】本発明のインクは熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具としても使用出来ることは言うまでもない。

【0051】本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な方法及び装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより液滴を発生させる方法及び装置が挙げられる。

【0052】その装置の主要部であるヘッド構成例を図

50

26

1、図2及び図3に示す。

【0053】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

【0054】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、不図示の圧力によりメニスカス23を形成している。

【0055】今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作される。

【0056】なお、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0057】図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

【0058】図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、また、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【0059】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによ

(15)

27

りキャリッジ6 6はガイド軸6 7に沿った移動が可能となり、記録ヘッド6 5による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0060】51は被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0061】上記構成において記録ヘッド6 5が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部6 4のキャップ6 2は記録ヘッド6 5の移動経路から退避しているが、ブレード6 1は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド6 5の吐出口がワイピングされる。なお、キャップ6 2が記録ヘッド6 5の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ6 2は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0062】記録ヘッド6 5がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ6 2及びブレード6 1は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド6 5の吐出面はワイピングされる。

【0063】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0064】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているのが本発明にとって好ましい。

【0065】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

【0066】図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。

【0067】72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。

28

【0068】この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ6 6に対し着脱自在になっている。

【0069】

【実施例】次に実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、文中部とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

【0070】実施例1～10、比較例1～3、

下記の組成に従って、全成分を混合し、攪拌後、pHを測定し、必要に応じてpHを調整してインクを調製した。各pH、及び評価結果を表1に示した。

【0071】(実施例1)

染料No. 1 3部

ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビース-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

イオン交換水 79部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0072】(実施例2)

染料No. 1 3部

ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1-モノ- α ヒドロキシプロピル、3-モノ-(β ヒドロキシエチル)尿素5部

イオン交換水 79部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0073】(実施例3)

染料No. 1 3部

ジエチレングリコール 10部

IPA(イソプロピルアルコール) 3部

1、3-ビース-(β ヒドロキシエチル)尿素 1部

2-オキソ-オキサゾリドン 0.005部

イオン交換水 83部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0074】(実施例4)

染料No. 6 3部

2-ピロリドン 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビース-(β ヒドロキシエチル)尿素 10部

2-オキソ-オキサゾリドン 3部

イオン交換水 71部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0075】(実施例5)

染料No. 7 3部

トリエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

(16)

29

1、3-ビース- $(\beta$ ヒドロキシエチル)尿素 3部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.3部
イオン交換水 80.7部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0076】(実施例6)

染料No. 5 3部
ポリエチレングリコール300 5部
N-メチルピロリドン 5部
イソプロピルアルコール 3部
1、3-ビース- $(\beta$ ヒドロキシエチル)尿素 4部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.4部
イオン交換水 79.6部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0077】(実施例7)

染料No. 1 3部
グリセリン 5部
ジメチルスルオキシド 5部
イソプロピルアルコール 3部
1、3-ビース- $(\beta$ ヒドロキシエチル)尿素 3部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.3部
10%サーフィノール(ノニオン系界面活性剤) 1部
イオン交換水 79.7部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0078】(実施例8)

染料No. 18 3部
エチレングリコール 5部
ジメチルホルムアミド 5部
イソプロピルアルコール 3部
1-モノ- γ ヒドロキシプロピル、3-モノ- $(\beta$ ヒドロキシエチル)尿素 5部
2-オキソ-オキサゾリドン 1.5部
イオン交換水 77.5部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0079】(実施例9)

染料No. 1 3部
ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 3部
1-モノ β ヒドロキシエチル-3、3-ビース- β ヒドロキシエチル尿素 5部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.5部
イオン交換水 78.5部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0080】(実施例10)

染料No. 6 3部
2-ピロリドン 10部

30

イソプロピルアルコール 3部
1-モノ β ヒドロキシエチル-3、3-ビース- γ ヒドロキシプロピル尿素 5部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.5部
イオン交換水 78.5部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0081】(比較例1)

染料No. 1 3部
10 ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 3部
尿素 5部
イオン交換水 79部
【0082】(比較例2)

染料No. 4 10部
エチレングリコール 10部
チオジエチレングリコール 5部
イソプロピルアルコール 3部
1、3-ビース- $(\beta$ ヒドロキシエチル)尿素 10部
20 10%サーフィノール溶液 1部
イオン交換水 61部
【0083】(比較例3)

染料No. 1 3部
ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 3部
1、3-ビース- $(\beta$ ヒドロキシエチル)尿素 5部
イオン交換水 79部
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH=6.5に調整した。

30 【0084】評価方法

(ブロンズの有無)印字物の光の反射による光沢の有無を男女各20人が目視により判断した。印字はインクジエットプリンター(商品名 BJ130、キヤノン製)を用いて行った。

【0085】

0点 ブロンズしている 1点 ブロンズしていない
(保存安定性) 100mlのインクを100mlのショット社製のガラス瓶に入れ、60度の恒温槽に3カ月放置したのち瓶をふたを下にして立たせ、瓶の底の付着物

40 (沈殿物)の有無を調べた。

【0086】○ 沈殿物は全くない

○ 沈殿物がわずかにある

× 沈殿物あり

(色調) 村上色彩技術研究所製 高速分光光度計CA-35で色差の測定を行い

【0087】

【外12】

$$\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

50 の値を出した。

(17)

31

【0088】なお、 a^* 、 b^* は、JIS-Z-8729に基づいた測定値であり、 a^* は赤味を b^* は青味を表わし、

【0089】

【外13】

$$\sqrt{a^* + b^*}$$

が0に近いほど黒の色調となり、特に

【0090】

【外14】

$$\sqrt{a^* + b^*} \leq 2$$

の範囲において理想的な黒の色調となる。

【0091】(保湿性) インクジェットプリンター(商品名 BJ10V、キヤノン製)用カートリッジにインクを充填し初期印字を行った後、記録装置本体から取り外し室温(25℃)、3日放置し、再び記録装置に装着し回復操作を行い印字状態を調べた。

【0092】○ 1回以下の回復操作で正常印字が可能
○ 3回以下の操作で正常印字が可能

× 4回以上の操作で正常印字が可能又は、回復操作回数にかかわらず、正常印字が不可能

(pH) インクの作成直後と60℃、3カ月後のpH変動を調べた。pHメーターは、HORIBA M-12を用いた。

【0093】(臭気) インクの臭気の確認を行った。

【0094】(吐出安定性) インクジェットプリンター(商品名 BJ10V、キヤノン製)用カートリッジにインクを充填し、初期印字を行った後、カートリッジを記録装置本体から取り外し記録液吐出部にテープをし、テープを固定するためのキャップを装着し、60℃、3カ月放置した後、再びプリンターに装着し、回復操作を行った後、インクがなくなるまで印字を行い、吐出性を調べた。

【0095】○ 全ての吐出部からインクが吐出し、インクがなくなるまで印字が可能であり、印字物の品位が保存前と変わらない。

【0096】× インクの不吐出が生じている吐出部がある、又は全ての吐出口においてインクは吐出しているが、印字品位が保存前に比べ著しく悪化している。

【0097】なお、被記録材は山陽国策パルプのNPSK紙を用いた。

【0098】実施例11～20、比較例4～6
下記の組成、及び方法に従って各分散液を調製した後、下記の各インク組成に従ってインクを調製した。なおpHを測定し、必要に応じてpH調製を行った。各pH、及び評価結果を表2に示した。

【0099】(実施例11)

(顔料分散液の作成)

スチレンーアクリル酸ーアクリル酸ブチル共重合体(酸

32

価116、平均分子量3700) 5部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 1.4部

イオン交換水 68.6部

ジエチレングリコール 5部

【0100】上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂成分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88三菱化成製)15部、イソプロピルアルコール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

【0101】

分散機 サンドグライダー(五十嵐機械製)

粉碎メディア ジルコニウムビーズ1mm径

粉碎メディアの充填率 50%(体積)

粉碎時間 3時間

さらに遠心分離処理(12000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0102】(インクの作成)

上記分散液 30部

20 ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 1部

2-オキソーオキサゾリドン 0.005部

イオン交換水 56部

【0103】(実施例12)

(顔料分散液の作成)

スチレンーアクリル酸ブチル共重合体(酸価120、平均分子量6100) 2部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 0.6部

30 イオン交換水 70.4部

ジエチレングリコール 5部

【0104】上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂成分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MOGUL Lキャボット製)15部、エチルアルコール7部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

【0105】

分散機 サンドグライダー(五十嵐機械製)

40 粉碎メディア ガラスビーズ1mm径

粉碎メディアの充填率 50%(体積)

粉碎時間 3時間

さらに遠心分離処理(12000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0106】(インクの作成)

上記分散液 30部

トリエチレングリコール 10部

エチルアルコール 5部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 10部

50 2-オキソーオキサゾリドン 3部

(18)

33

イオン交換水 42部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【0107】(実施例13)

(顔料分散液の作成)

スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体(酸価138、重量平均分子量5600) 4部
1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 1.5部
イオン交換水 69.5部

ジエチレングリコール 5部

【0108】上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂成分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88 三美化成製)15部、エチルアルコール5部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

【0109】

分散機 サングライナー(五十嵐機械製)
粉碎メディア ガラスビーズ1mm径
粉碎メディアの充填率 50% (体積)
粉碎時間 3時間
さらに遠心分離処理(12000rpm、20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0110】(インクの作成)

上記分散液 30部
グリセリン 5部
エチレングリコール 5部
イソプロピルアルコール 5部
1、モノ- α ヒドロキシプロピル、3-モノ-(β ヒドロキシエチル)尿素5部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.3部
イオン交換水 51.7部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整を行った。

【0111】(実施例14)

実施例11と同様の分散液 30部
ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 5部
1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 4部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.4部
イオン交換水 50.6部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【0112】(実施例15)

実施例12と同様の分散液 30部
ジエチレングリコール 5部
スルホラン 5部
エチルアルコール 5部
1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 3部
2-オキソ-オキサゾリドン 0.3部

(18)

34

イオン交換水 50.7部
10%サーフィノール溶液 1部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整を行った。

【0113】(実施例16)

実施例13と同様の分散液 30部
ポリエチレングリコール300 5部
ジメチルホルムアミド 5部
イソプロピルアルコール 5部
10 1-モノ- α ヒドロキシプロピル、3-モノ-(β ヒドロキシエチル)尿素5部
2-オキソ-オキサゾリドン 1.5部
イオン交換水 48.5部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【0114】(実施例17)

実施例11の分散液 30部
トリエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 5部
20 1-モノ- β ヒドロキシエチル-3、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素5部
2-オキソ-オキサゾリドン 1部
イオン交換水 49部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【0115】(実施例18)

実施例12の分散液 30部
ジエチレングリコール 5部
2-ピロリドン 5部
30 エチルアルコール 5部
1-モノ- β ヒドロキシエチル-3、3-ビス- α ヒドロキシプロピル尿素5部
2-オキソ-オキサゾリドン 1部
イオン交換水 49部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整

【0116】(実施例19)

実施例11の分散液 30部
ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 3部
40 1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部
イオン交換水 52部
クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整

【0117】(実施例20)

実施例11の分散液 30部
ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 3部
1-モノ- α ヒドロキシプロピル、3-モノ-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部
イオン交換水 52部
50 クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整

(19)

35

(比較例4)

実施例11と同様の分散液 30部

ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 5部

尿素 5部

イオン交換水 50部

(比較例5)

実施例11と同様の分散液 30部

ジエチレングリコール 10部

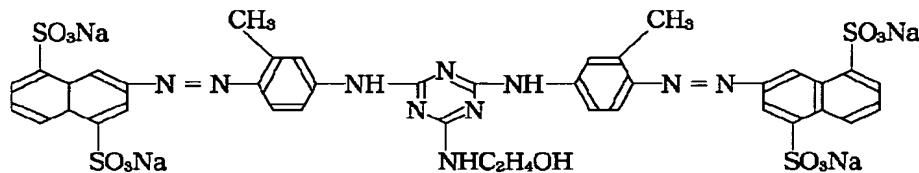
イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 20部

イオン交換水 37部

【0118】(比較例6)

実施例11と同様の分散液 30部



ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

イオン交換水 79部

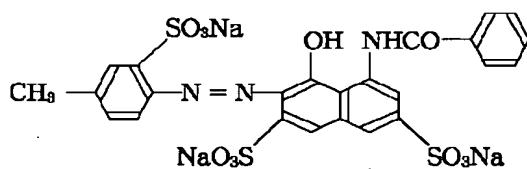
クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

【0123】(実施例22)

下記構造のマゼンタ染料 3部

【0124】

【外16】



(19)

36

*ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

イオン交換水 52部

クエン酸/クエン酸ナトリウム=1:9溶液でpH=6.5に調整

【0119】実施例21~23

下記の組成に従って全成分を混合し、攪拌後、pHを測定し、必要に応じてpHを調整してインクを調製した。

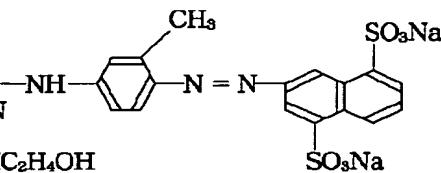
10 【0120】各pH及び評価結果を表3に示した。

【0121】(実施例21)

下記構造のイエロー染料 3部

【0122】

* 【外15】



ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

イオン交換水 79部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

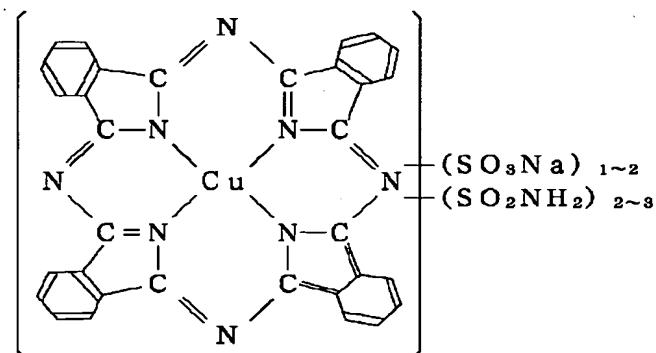
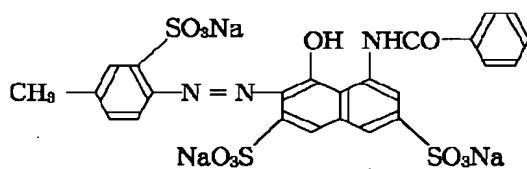
【0125】(実施例23)

下記の構造のシアン染料 3部

【0126】

【外17】

30



ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

イオン交換水 79部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpHを調整した。

50

(20)

37

【0127】 (実施例24) 実施例1のブラックイン
ク、実施例21のイエローインク、実施例22のマゼン
タインク及び実施例23のシアンインクを用いて、フル
カラー記録を行ったところ、高品位のフルカラー画像が*

*得られた。

【0128】

【表1】

表 1

		pH			保存				吐出	
		初期	3ヶ月後	プロンズ	安定性	色調	保湿性	臭気	安定性	
実 施 例	1	8.3	8.7	40	○	1.8	◎	なし	○	
	2	8.7	9.0	40	○	1.7	◎	"	○	
	3	7.1	7.3	38	○	2.0	○	"	○	
	4	9.5	9.8	40	◎	1.8	◎	"	○	
	5	8.5	8.8	40	◎	1.5	◎	"	○	
	6	8.8	9.0	40	◎	1.8	◎	"	○	
	7	8.3	8.5	40	◎	1.8	◎	"	○	
	8	8.1	8.5	40	◎	1.9	◎	"	○	
	9	8.3	8.6	40	◎	1.8	◎	"	○	
	10	8.5	8.8	40	◎	1.8	◎	"	○	
比 較 例	1	7.5	9.5	0	○	3.1	○	アソモニア 臭あり	○	
	2	11	11	40	○	2.0	◎	なし	×	
	3	6.5	6.0	40	×	1.9	×	"	×	

【0129】

【表2】

(21)

39

40

表 2

		保存						吐出	安定性
実 施 例	初期	3ヶ月後	安定性	保湿性	臭気				
	11	8.5	8.6	○	○	なし	○		
	12	7.2	7.8	◎	○	"	○		
	13	9.4	9.8	◎	◎	"	○		
	14	8.5	9.3	◎	◎	"	○		
	15	9.4	9.8	◎	◎	"	○		
	16	8.7	9.0	◎	◎	"	○		
	17	8.5	8.8	◎	◎	"	○		
	18	8.4	8.8	◎	◎	"	○		
	19	8.3	8.7	○	◎	"	○		
比較 例	4	7.5	9.5	×	○	アソニア臭あり	×		
	5	11	11	○	◎	なし	×		
	6	6.5	6.0	×	×	"	×		

【0130】

* * 【表3】

表 3

		保存						吐出	安定性
実 施 例	初期	3ヶ月後	安定性	保湿性	臭気				
	21	8.5	8.8	◎	◎	なし	○		
	22	8.4	8.7	◎	◎	"	○		
	23	8.6	8.8	◎	◎	"	○		

【0131】

【発明の効果】本発明のインクを用いてインクジェット記録を行えば、印字物にブロンズ現象が生じず、又、長期保存においても沈殿物などが発生しない安定したインクを提供することができる。更に、尿素又はチオ尿素含有インク同等、もしくはそれ以上に、良好な保湿性、吐出安定性、染料に対する高い溶解性を示し、インクのpH変化も小さい。又、黒色インクを用いた場合、理想的な黒色の画像が得られ、画像濃度が高く鮮明な優れた画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図。

40 【図3】図1及び図2に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図。

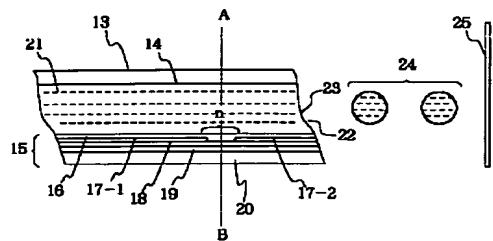
【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図。

【図5】インクカートリッジの縦断面図。

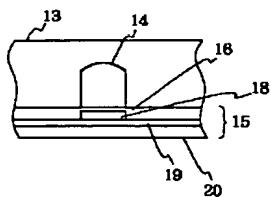
【図6】インクジェットカートリッジ（記録ユニットに同じ）の斜視図。

(22)

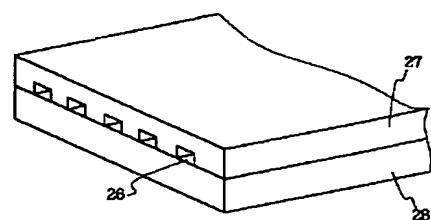
【図 1】



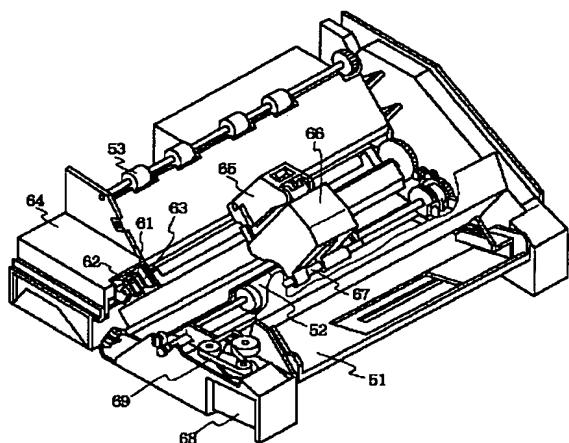
【図 2】



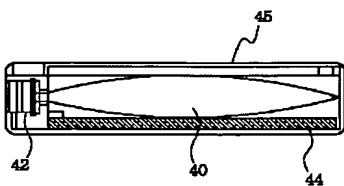
【図 3】



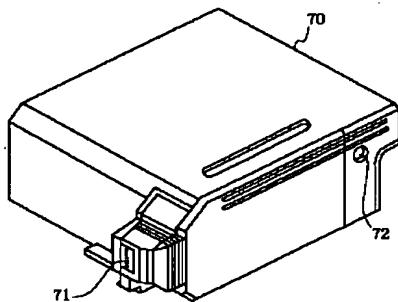
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項8

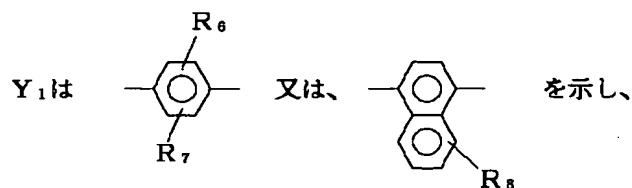
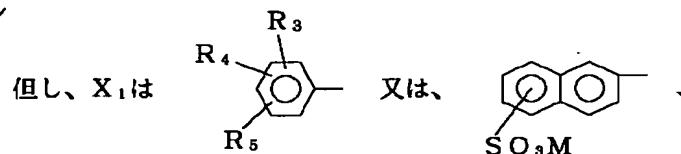
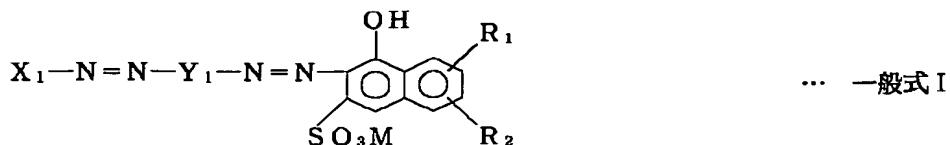
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項8】 前記記録剤が以下の一般式I、又は、一般式IIで示される染料を含有する請求項1記載のインク。

【外1】

(23)

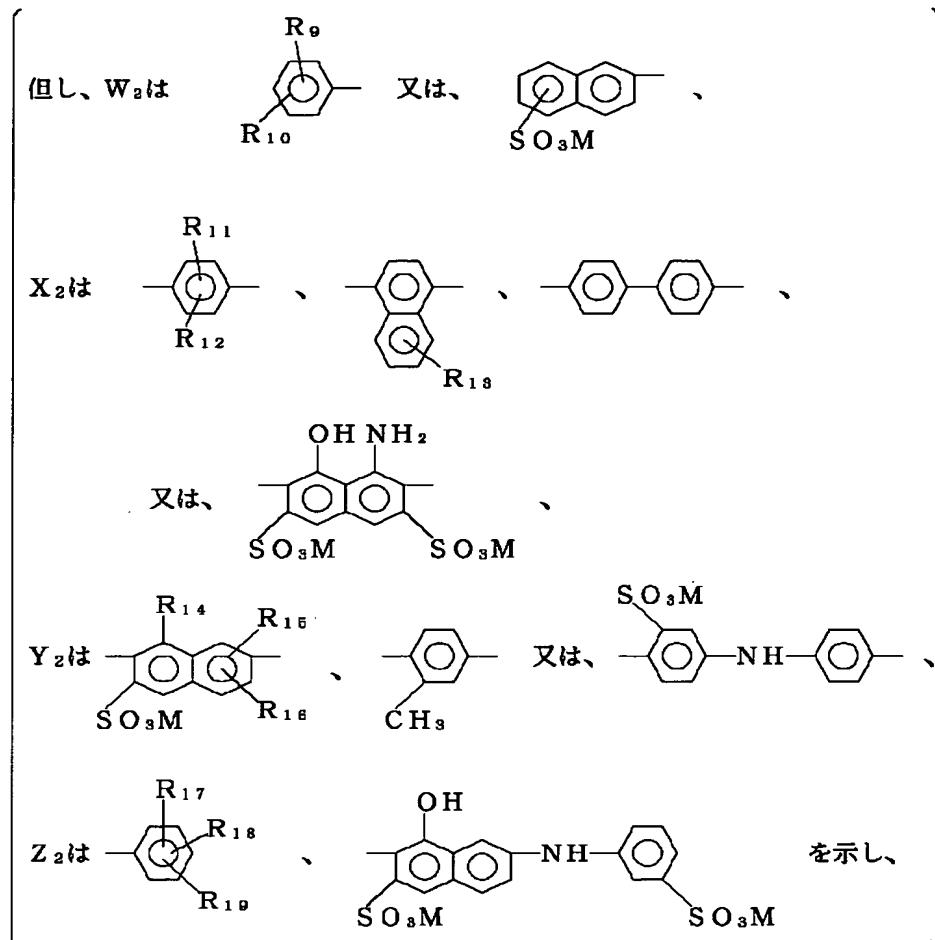


R_1 、 R_2 は $-H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-SO_3M$ の何れか、
 R_3 、 R_4 、 R_5 は $-H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ 、 $-COOH$ 、 $-COOM$ 、
 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、の何れか、
 R_6 、 R_7 は $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOCH_3$ の何れか、
及び R_8 は $-H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ の何れかを示す。Mはアルカリ金属、
アンモニウム、又はアミン類を表わす。

【外2】

(24)

$W_2-N=N-X_2-N=N-Y_2-N=N-Z_2$ … 一般式 I I



【外3】

R_9 、 R_{10} は、-H、-Cl、-NH₂、-CH₃、-SO₃M、-NHCOCH₃、-NHCONH₂の何れか
 R_{11} 、 R_{12} は、-H又は-OCH₃、
 R_{13} は、-H、又は-SO₃M、
 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は-H、-OH、-SO₃M、-NH₂の何れか、
 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} は、-H、-OH、-NH₂、-SO₃H、-SO₃M、-OCH₃、-NHCONH₂の何れかを示す。
Mはアルカリ金属、アンモニウム、又はアミン類を表わす。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

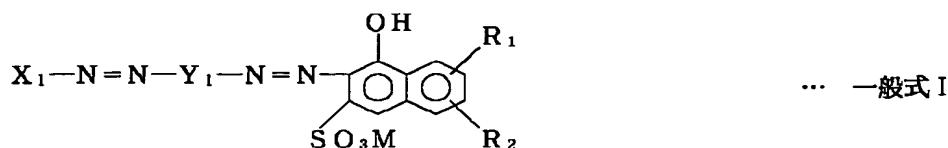
【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【外4】

(25)



但し、 X_1 は 又は、 、

Y_1 は 又は、 を示し、

R_1 、 R_2 は $-H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N})_2$ 、 $-SO_3M$ の何れか、

R_3 、 R_4 、 R_5 は $-H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ 、 $-COOH$ 、 $-COOM$ 、

$-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N})_2$ 、の何れか、

R_6 、 R_7 は $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOCH_3$ の何れか、

及び R_8 は $-H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ の何れかを示す。Mはアルカリ金属、アンモニウム、又はアミン類を表わす。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 09 D 11/02

識別記号

PTF

府内整理番号

7415-4J

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年2月6日(2001.2.6)

【公開番号】特開平6-25575

【公開日】平成6年2月1日(1994.2.1)

【年通号数】公開特許公報6-256

【出願番号】特願平5-93189

【国際特許分類第7版】

C09D 11/00 PSZ

B41J 2/01

2/05

C09D 11/02 PTF

【F I】

B41J 3/04 101 Y

C09D 11/00 PSZ

11/02 PTF

B41J 3/04 103 B

【手続補正書】

【提出日】平成12年4月12日(2000.4.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】インク、画像形成方法、インクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】 /

【特許請求の範囲】

【請求項1】記録剤、及び、これを溶解、又は、分散する液媒体を含むインクにおいて、下記一般式(I)で示される化合物を含有し、かつ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインク。

$R_1 R_2 NCONHCH_2 CH_2 OH \dots (I)$

[式中R₁、R₂は、水素、もしくはC_nH_{2n}OH(n=2,3)を示し、R₁、R₂は、同時に水素ではない。]

【請求項2】前記インクが、2-オキソ-オキサゾリジンを含有している請求項1記載のインク。

【請求項3】前記2-オキソ-オキサゾリジンが前記一般式(I)で示される化合物に対して0.5~3.0重量%含有している請求項1または2に記載のインク。

【請求項4】前記一般式(I)で示される化合物がインクに対して0.1~1.0重量%含有していて、かつ、前記2-オキソ-オキサゾリジンが前記一般式(I)で示される化合物に対して0.5~3.0重量%含有している請求項1~3のいずれか1項に記載のインク。

【請求項5】前記一般式(I)で示される化合物が1、3、ビス(βヒドロキシエチル)尿素である請求項1~4のいずれか1項に記載のインク。

【請求項6】前記記録剤が顔料を含有する請求項1~5のいずれか1項に記載のインク。

【請求項7】前記記録剤が染料を含有する請求項1~5のいずれか1項に記載のインク。

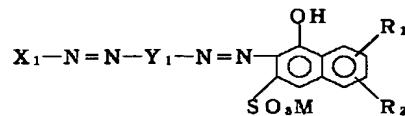
【請求項8】前記記録剤がフタロシアニン系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、テトラアゾ系から選ばれる少なくとも1種の染料を含有する請求項7記載のインク。

【請求項9】前記記録剤が以下の一般式(I I)、又は、一般式(I I I)で示される染料を含有する請求項7記載のインク。

【外1】

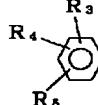
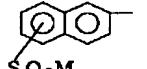
(2)

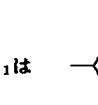
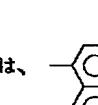
3



4

... (II)

但し、X₁は  又は、  、

Y₁は  又は、  を示し、

R₁、R₂は-H、-NH₂、-NH-N=N-、-SO₃Mの何れか、

R₅、R₄、R₆は-H、-SO₃H、-SO₃M、-COOH、-COOM、

-OH、-NH₂、-NH-N=N-、の何れか、

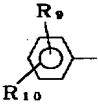
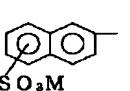
R₇、R₈は-H、-OCH₃、-CH₃、-NH₂、-NHCOCH₃の何れか、

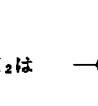
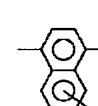
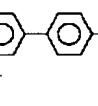
及びR₈は-H、-SO₃H、-SO₃Mの何れかを示す。Mはアルカリ金属、アンモニウム、又はアミン類を表わす。

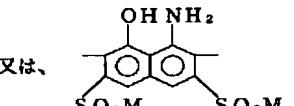
【外2】

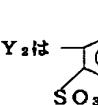
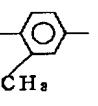
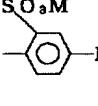
* *

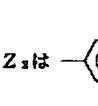
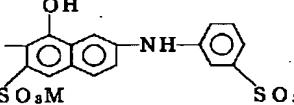
W₂-N=N-X₂-N=N-Y₂-N=N-Z₂ ... (III)

但し、W₂は  又は、  、

X₂は  、  、  、

又は、  、

Y₂は  、  又は、  、

Z₂は  、  を示し、

【外3】

(3)

5

R_9 、 R_{10} は、-H、-C1、-NH₂、-CH₃、-SO₃M、-NHCOCH₃、-NHCONH₂の何れか
 R_{11} 、 R_{12} は、-H又は-OCH₃、
 R_{13} は、-H、又は-SO₃M、
 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は-H、-OH、-SO₃M、-NH₂の何れか、
 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} は、-H、-OH、-NH₂、-SO₃H、-SO₃M、-OCH₃、-NHCONH₂の何れかを示す。
Mはアルカリ金属、アンモニウム、又はアミン類を表わす。

6

【請求項10】 前記液媒体が水と有機溶剤を含有する請求項1～9のいずれか1項に記載のインク。

【請求項11】 前記液媒体がメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールから選ばれる少なくとも1種の有機溶剤を含有する請求項1～10のいずれか1項に記載記載のインク。

【請求項12】 該インクをインクジェット用インクと*



〔式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくはC_nH_{2n}OH($n=2,3$)を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。〕

【請求項14】 前記被記録材が被記録面に纖維が露呈してなる被記録材である請求項13記載の画像形成方法。

【請求項15】 前記インクが、前記一般式(I)で示される化合物をインクに対して0.1～10重量%含有していて、かつ、前記2-オキソ-オキサソリジンを前記一般式(I)で示される化合物に対して0.5～30重量%含有している請求項13または14に記載の画像形



〔式中 R_1 、 R_2 は、水素、もしくはC_nH_{2n}OH($n=2,3$)を示し、 R_1 、 R_2 は、同時に水素ではない。〕

【請求項18】 前記記録方法が、前記インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる方法である請求項17記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】 前記インクが、2-オキソ-オキサソリジンを含有している請求項17または18に記載のインクジェット記録方法。

【請求項20】 前記2-オキソ-オキサソリジンが前記一般式(I)で示される化合物に対して0.5～30重量%含有している請求項17～19のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項21】 前記インクが、前記一般式(I)で示される化合物をインクに対して0.1～10重量%含有していて、かつ、前記2-オキソ-オキサソリジンを前記一般式(I)で示される化合物に対して0.5～30重量%含有している請求項17～20のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項22】 前記一般式(I)で示される化合物が1、3、ビス(βヒドロキシエチル)尿素である請求項17～21のいずれか1項に記載のインクジェット記録

*して使用する請求項1～11のいずれか1項に記載のインク。

【請求項13】 被記録材にインクを付着させて画像を形成する画像形成方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、下記一般式(I)で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とする画像形成方法。

…(I)

※成方法。

20 【請求項16】 前記一般式(I)で示される化合物が1、3、ビス(βヒドロキシエチル)尿素である請求項13～15のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項17】 インクをインク滴として吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、下記一般式(I)で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインクジェット記録方法。

…(I)

方法。

【請求項23】 インクを収容したインク収容部と前記インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部とを備えた記録ユニットにおいて、前記インクが請求項1～12のいずれか1項に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録ユニット。

【請求項24】 前記ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項23記載の記録ユニット。

40 【請求項25】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが請求項1～12のいずれか1項に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項26】 インクを収容したインク収容部と前記インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部とを有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項1～12のいずれか1項に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

50 【請求項27】 前記ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項

(4)

7

2.6記載のインクジェット記録装置。

【請求項28】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと前記インクをインク滴として吐出させるための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項1～12のいずれか1項に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項29】 前記インクカートリッジに収容したインクを前記記録ヘッドに対して供給するインク供給部を有する請求項28記載のインクジェット記録装置。

【請求項30】 前記記録ヘッドがインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項28または29に記載のインクジェット記録装置。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット方式により記録を行うためのインク、これを用いた画像形成方法、インクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【発明が解決しようとしている課題】 従って、本発明の目的は、従来のインクジェット記録で用いられている尿素、又はチオ尿素、及びそれらの誘導体添加インクと同様の良好な保湿性、吐出安定性、染料に対する高い溶解性、及びpH維持能力を保持したまま、且つ染料や顔料*



〔式中R₁、R₂は、水素、もしくはC_nH_{2n}OH(n=2,3)を示し、R₁、R₂は、同時に水素ではない。〕

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】 又、本発明は、被記録材にインクを付着させて画像を形成する画像形成方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、上記一般式(I)で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とする画像形成方法である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

50

8

*の凝集による沈殿物の発生のない長期保存安定性に優れたインク、このインクを用いた画像形成方法、インクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置を提供することである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】 本発明の別な目的は、ブロンズ現象やフェザリング等が生じず、又、黒色インクを用いた場合に理想的な黒い色調となり、画像濃度が高く鮮明な優れた画像が得られるインク、このインクを用いた画像形成方法、インクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置を提供することである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【問題を解決するための手段】 上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、記録剤、及び、これを溶解、又は、分散する液媒体を含むインクにおいて、下記一般式(I)で示される化合物を含有し、かつ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインクである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

... (I)

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】 更に、本発明は、インクをインク滴として吐出させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが、記録剤、これを溶解、又は、分散する液媒体、及び、上記一般式(I)で示される化合物を含有し、且つ、pHが7以上10未満であることを特徴とするインクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

(5)

9

【0018】

【作用】本発明者はインクジェット記録用インクにおいて、前述のごとき種々の要求性能を同時に満足させるインクの開発を行った結果、上記一般式(I)で示される尿素誘導体を含有し、且つpHを7以上10未満に制御することにより、ブロンズ現象やフェザリング等が生じず、更に、良好な保湿性や吐出安定性が得られるという格段優れた効果が得られることを知見し、本発明とした。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

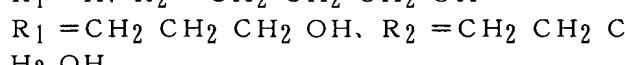
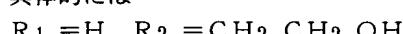
【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】更に、本発明者は上記一般式(I)で示される尿素誘導体に加えて、2-オキソ-オキサゾリジンを併有させることにより、尿素誘導体の溶解性が向上し、*



(式中R₁、R₂は、水素、もしくはC_nH_{2n}OH(n=2,3)を示し、R₁、R₂は、同時に水素ではない。)具体的には



等が挙げられる。このなかでも特に、1、3、ビス(βヒドロキシエチル)尿素が好ましい。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】上記のような本発明の一般式(I)で示される尿素誘導体は、尿素に類似した構造であり、かつ一分子内に、水との親和性の強いヒドロキシ基(-OH)を2又は3個保有しているため、その保湿性は、保湿性に優れる尿素よりも更に大きく、又、加水分解によりアルカノールアミンを発生するが、その分解性は尿素に比べ小さい。発生したアルカノールアミンは、水、その他溶剤との相溶性が良好であり、かつ直接染料に対しては溶解助剤としての働きもあり、更に、沸点が高く蒸発しづらいことから、染料や顔料の凝集や、乾燥による不吐出はきわめて起こりにくくなり、保湿性等に優れているものと思われる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

10

*長期保存性や吐出性が更に向上することを知見し、本発明とした。特にこの効果は、R₁、R₂の何れかがHの時に顕著であった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】(好ましい実施態様) 本発明を主に特徴づける尿素誘導体は、下記一般式(I)で示される。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

... (I)

【0026】次に本発明の一般式(I)で示される尿素誘導体の合成法を説明する。本発明の尿素誘導体は、その構造から尿素にエチレンオキサイドを付加して合成するようと考えられるが、実際のところこのような方法では合成できない。というのもエチレンオキサイドは一般に気体であり、一方尿素は固体であるため、尿素を溶融又は溶液にして行わなければならない。ところが、尿素は熱分解するため溶融は適さない。又尿素はプロトンを供与する水、グリセリン、エチレングリコールなどの尿素を溶解させる極性溶媒中では、付加反応を行うために加熱すると、エチレンオキサイドとの付加反応の前に極性溶媒と反応してしまう。又N-メチルビロリドン、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン供与性極性溶媒は、尿素を溶解しない。よって尿素へのエチレンオキサイドの付加反応による合成法は一般的ではない。本発明では、特公昭49-33933に従い、2-オキソ-オキサゾリジンとモノエタノールアミン(モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等)を混合し、120~130度の油浴中で20分程度加熱させ、冷却固化後アセトンで結晶化させて、1、3-ビス-(βヒドロキシエチル)尿素、(1-γヒドロキシプロピル-3-(βヒドロキシエチル)尿素、1,1-ビス(βヒドロキシエチル)-3-(βヒドロキシエチル)尿素、1,1-ビス-(γヒドロキシプロピル)-3-(βヒドロキシエチル)尿素、等)を得ている。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明における色材は、特に制限はないが、染料としては、筆記具やインクジェット記録装置に

(6)

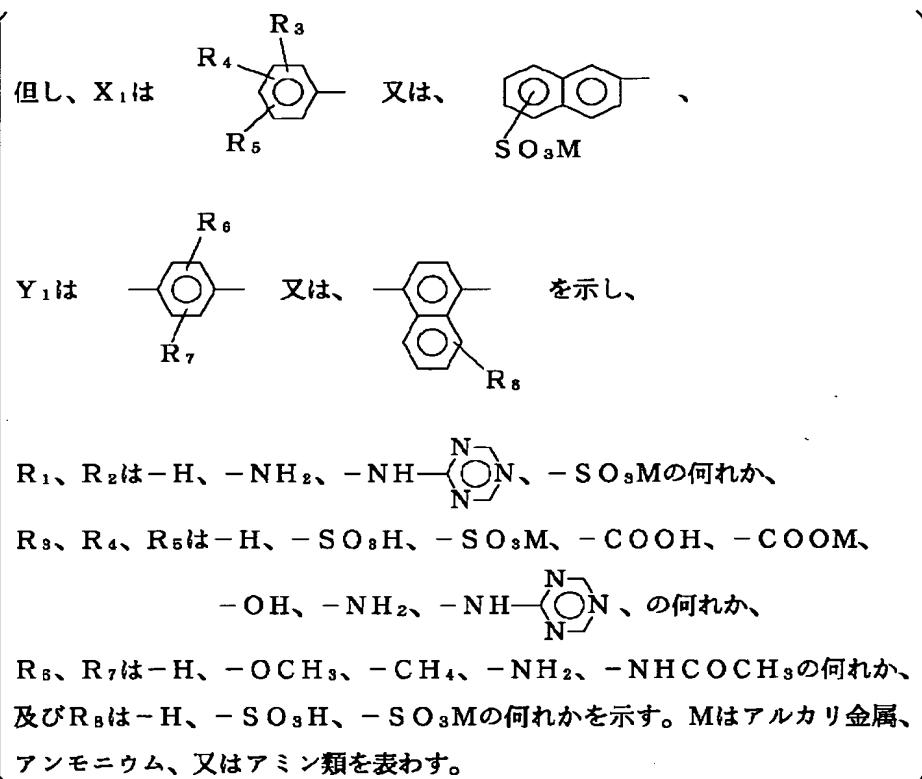
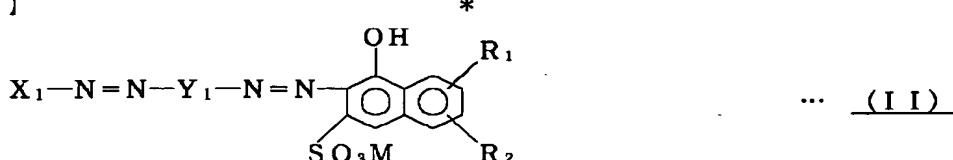
11

用いられているフタロシアニン系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、テトラアゾ系の染料が好ましい。特にブラックのアゾ染料としては、以下に示す一般式(II)又は一般式(III)の構造をもつ染料が好ましい。

【手続補正17】

12

* 【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0029
【補正方法】変更
【補正内容】
【0029】
【外4】



【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

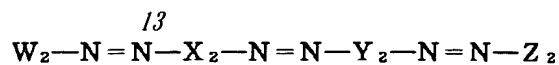
【補正方法】変更

【補正内容】

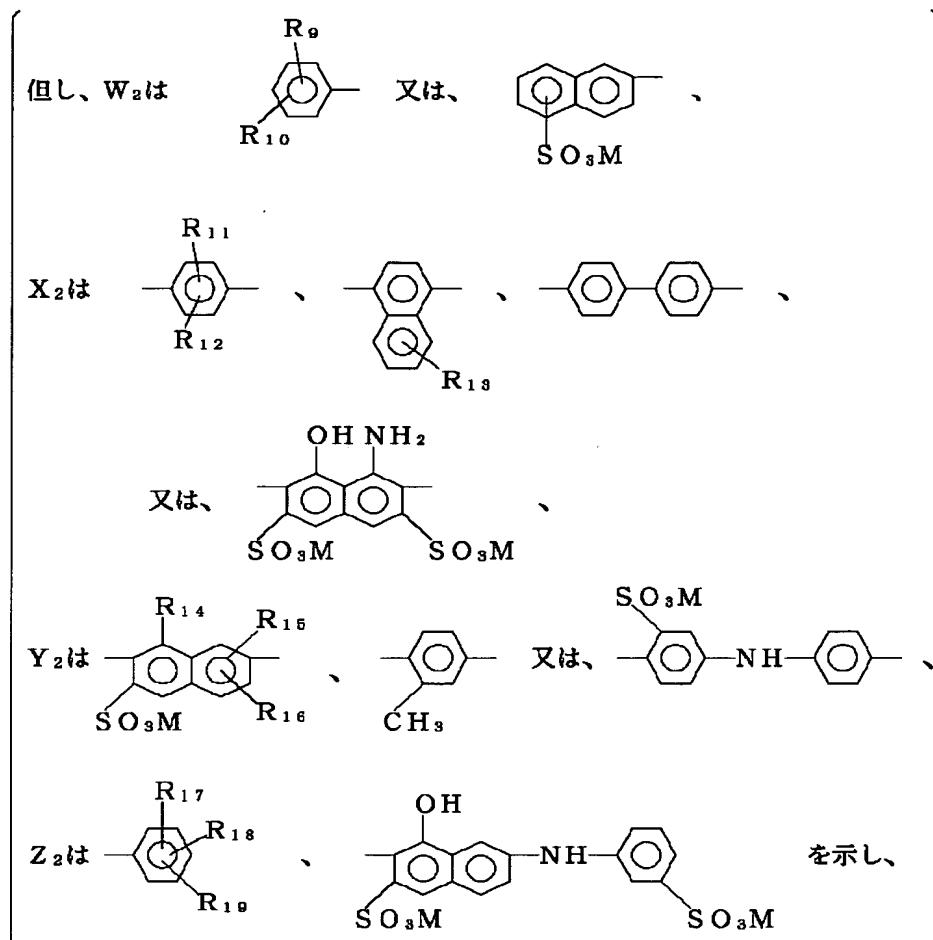
【0030】

【外5】

(7)



… *14*
(I I I)



【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】更に、本発明のインクは上記含有物に加えて、2-オキソ-オキサゾリジンを併有させることが好ましい。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】本発明における2-オキソ-オキサゾリジンの含有量は本発明の一般式(I)で示される尿素誘導体に対して重量比で0.5～30%含有させることが好ましい。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】0.5%未満だと2-オキソ-オキサゾリジンの効果は表われず、30%を超えると吐出性等がかえって悪化してしまう。

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

40 【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】(実施例3)

染料N o. 1 3部

ジエチレングリコール10部

IPA(イソプロピルアルコール) 3部

1、3-ビス-(βヒドロキシエチル)尿素 1部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.005部

イオン交換水 82.995部

50 クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

(8)

15

を調整した。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】(実施例4)

染料No. 6 3部

2-ピロリドン 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 10部

2-オキソ-オキサゾリジン 3部

イオン交換水 71部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

を調整した。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】(実施例5)

染料No. 7 3部

トリエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 3部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.3部

イオン交換水 80.7部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

を調整した。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】(実施例6)

染料No. 5 3部

ポリエチレングリコール300 5部

N-メチルピロリドン5部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 4部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.4部

イオン交換水 79.6部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

を調整した。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】(実施例7)

(8)

16

染料No. 1 3部

グリセリン 5部

ジメチルスルオキシド 5部

イソプロピルアルコール 3部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 3部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.3部

10%サーフィノール(ノニオン系界面活性剤) 1部

イオン交換水 79.7部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

10を調整した。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】(実施例8)

染料No. 18 3部

エチレングリコール 5部

ジメチルホルムアミド 5部

20イソプロピルアルコール 3部

1-モノ- α ヒドロキシプロピル、3-モノ(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

2-オキソ-オキサゾリジン 1.5部

イオン交換水 77.5部

クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

を調整した。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】(実施例9)

染料No. 1 3部

ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 3部

1-モノ β ヒドロキシエチル-3、3-ビス- β ヒドロキシエチル尿素 5部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.5部

イオン交換水 78.5部

40クエン酸/クエン酸ナトリウム(=1:9)溶液でpH

を調整した。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】(実施例10)

染料No. 6 3部

2-ピロリドン 10部

50イソプロピルアルコール 3部

(9)

17

1-モノ β ヒドロキシエチル-3、3-ビス- γ ヒドロキシプロピル尿素 5部
2-オキソ-オキサゾリジン 0.5部
イオン交換水 78.5部
クエン酸/クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpHを調整した。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正内容】

【0102】(インクの作成)

上記分散液 30部
ジエチレングリコール 10部
イソプロピルアルコール 3部
1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 1部
2-オキソ-オキサゾリジン 0.005部
イオン交換水 55.995部

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正内容】

【0106】(インクの作成)

上記分散液 30部
トリエチレングリコール 10部
エチルアルコール 5部
1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 10部
2-オキソ-オキサゾリジン 3部
イオン交換水 42部
クエン酸/クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正内容】

【0110】(インクの作成)

上記分散液 30部
グリセリン 5部
エチレングリコール 5部
イソプロピルアルコール 5部
1、モノ- γ ヒドロキシプロピル、3-モノ-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部
2-オキソ-オキサゾリジン 0.3部
イオン交換水 49.7部
クエン酸/クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整を行った。

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

(9)

18

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正内容】

【0111】(実施例14)

実施例11と同様の分散液 30部

ジエチレングリコール 10部

イソプロピルアルコール 5部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 4部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.4部

10 イオン交換水 50.6部

クエン酸/クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正内容】

【0112】(実施例15)

実施例12と同様の分散液 30部

20 ジエチレングリコール 5部

スルホラン 5部

エチルアルコール 5部

1、3-ビス-(β ヒドロキシエチル)尿素 3部

2-オキソ-オキサゾリジン 0.3部

イオン交換水 50.7部

10%サーフィノール溶液 1部

クエン酸/クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整を行った。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正内容】

【0113】(実施例16)

実施例13と同様の分散液 30部

ポリエチレングリコール 300 5部

ジメチルホルムアミド 5部

イソプロピルアルコール 5部

1-モノ- γ ヒドロキシプロピル、3-モノ-(β ヒドロキシエチル)尿素 5部

40 2-オキソ-オキサゾリジン 1.5部

イオン交換水 48.5部

クエン酸/クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液でpH調整した。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正内容】

【0114】(実施例17)

(10)

19

実施例 11 の分散液 30 部
 トリエチレングリコール 10 部
 イソプロピルアルコール 5 部
 1-モノ- β ヒドロキシエチル-3、3-ビス- (β ヒドロキシエチル) 尿素 5 部
 2-オキソ-オキサゾリジン 1 部
 イオン交換水 49 部
 クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で pH 調整した。
 【手続補正 37】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0115

20

【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0115】 (実施例 18)
 実施例 12 の分散液 30 部
 ジエチレングリコール 5 部
 2-ピロリドン 5 部
 エチルアルコール 5 部
 1-モノ- β ヒドロキシエチル-3、3-ビス- γ ヒドロキシプロピル尿素 5 部
 10 2-オキソ-オキサゾリジン 1 部
 イオン交換水 49 部
 クエン酸／クエン酸ナトリウム (=1:9) 溶液で調整

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.